

Abstract of Reference (2)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-212514

(43)Date of publication of application : 05.09.1988

(51)Int.Cl.

B29C 39/10  
C08J 5/04  
// A63B 49/10  
B29C 67/14  
C08J 5/06  
B29K 77:00  
B29K105:08  
B29L 31:52

(21)Application number : 61-124949

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 29.05.1986

(72)Inventor : TOMINAGA ICHIRO  
MATSUKI TAKETO  
YAMAGUCHI TETSUO  
MATSUSHITA HIROMI  
NIWA KUNIO

(30)Priority

Priority number : 36011912  
36024654

Priority date : 31.05.1985  
02.11.1985

Priority country : JP  
JP

## (54) STRUCTURAL MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the structural material which is excellent in lightness of weight, strength and modulus in flexure and has the large freedom of design for shape and material by using the polyamide resin reinforced with continuous fiber and/or long fiber reinforcing material as its blank for molding.

CONSTITUTION: After the reinforcing material of continuous fiber and/or long fiber has been put in a mold, while arranging it preliminarily so as to make a prescribed shape, molten ?-lactam and the like containing polymerization catalyst and initiator, is poured into the mold, and is molded into a structural material, using the monomer casting method converting it into polyamide resin by heating. Then, the fiber reinforcing material which is surface-treated with the nylon surface treating agent soluble in alcohol, water or both of alcohol and water, is used. The polyamide resin of intrinsic viscosity (?) of 1.8 or higher contains the continuous fiber reinforcing material and/or long fiber reinforcing material of 10W80% by weight ratio. This structural material is used for the racket frame for tennis or the pole for a tent frame, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# Reference (2)

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-212514

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月5日

B 29 C 39/10  
C 08 J 5/04

7722-4F  
6363-4F※

審査請求 有 発明の数 2 (全21頁)

⑮ 発明の名称 構造材料およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-124949

⑰ 出 願 昭61(1986)5月29日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)5月31日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭60-119120

㉑ 昭60(1985)11月2日 ㉒ 日本(J P) ㉓ 特願 昭60-246542

⑳ 発 明 者	富 永 一 郎	兵庫県神戸市北区青葉台31-7
㉑ 発 明 者	松 木 丈 人	兵庫県西宮市弓場町8-27
㉒ 発 明 者	山 口 哲 男	兵庫県西宮市石在町3-4
㉓ 発 明 者	松 下 裕 臣	大阪府大阪市住之江区南港中2-3-12-104
㉔ 発 明 者	丹 羽 邦 夫	兵庫県西宮市樋ノ口町1-1-23 住友ゴム甲武寮内
㉕ 出 願 人	住友ゴム工業株式会社	兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号
㉖ 代 理 人	弁理士 菅原 弘志	

最終頁に続く

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

構造材料およびその製造方法

### 2. 特許請求の範囲

(1) 連続繊維及び／又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料。

(2) 繊維強化材がアルコール可溶性、水溶性又はアルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン表面処理剤で表面処理された特許請求の範囲第1項記載の構造材料。

(3) ポリアミド樹脂の固有粘度〔 $\eta$ 〕が1.8以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の構造材料。

(4) ポリアミド樹脂が重量比で10～80%の連続繊維強化材及び／又は長繊維強化材を含有している特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の構造材料。

(5) 構造材料が棒材である特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の構造材料。

(6) 構造材料がテニスラケットである特許請求の

範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の構造材料。

(7) 連続繊維及び／又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料を製造する方法であって、連続繊維及び／又は長繊維の強化材を予め所定の形状となるように配置し、型入れした後、重合触媒と開始剤を含む溶融したω-ラクタム類を型内に注入し、これを加熱によりポリアミド樹脂とするモノマーキャスト法を用いて構造材料を形成することを特徴とする構造材料の製造方法。

(8) 繊維強化材をアルコール可溶性、水溶性又はアルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン表面処理剤で予め表面処理しておく特許請求の範囲第7項記載の構造材料の製造方法。

(9) 構造材料が棒材である特許請求の範囲第7項記載の構造材料の製造方法。

(10) 構造材料がテニスラケットフレームである特許請求の範囲第7項記載の構造材料の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明は、テニス、スカッシュ、バドミントン等のラケットフレーム、テントフレーム用ボール、構造材用パイプ、埋設土管、ブロック、釣竿等に使用するに適した構造材料およびその製法に関するものである。

## (従来の技術およびその問題点)

従来、建材、スポーツ用具等の構造材料として使用されてきた繊維強化複合材料には、熱可塑性樹脂をマトリクスとし、これに短繊維強化材を添加した材料や、熱硬化性樹脂をマトリクスとしてこれに長繊維強化材を添加した材料がある。

しかしながら、これらの材料はそれぞれ成形性、強度、耐熱性、疲労特性等の点で以下に示すような問題点があり、よりすぐれた繊維強化複合材料に対する要望が強かった。

例えば、登山用テントのポールとして、近年強化プラスチック製のポールが市場に出つつあるが、これには以下に述べるような問題点があり、まだレジャーテント等の比較的使用条件がゆるい

分野で一部使用されているにすぎない。

すなわち、これら強化プラスチック製ボールの構成は、強化繊維としてはガラス、カーボン、芳香族ポリアミド、マトリクスとしてはエポキシ、ポリエステル等の熱硬化性樹脂が用いられている。また、強化プラスチック性ボールの製法として最もよく用いられているのは、ガラス繊維にポリエステル樹脂を含浸させ、連続的に硬化槽の中へ導いて硬化させる、いわゆる「引抜きパイプ」製法である。繊維を軸方向だけでなくF/W工程を入れたり、芯材あるいは被覆材としてABS樹脂等の熱可塑性樹脂を用いるものもあるが、強化繊維のマトリクスとしてはいずれもポリエステル、エポキシ等の熱硬化性樹脂である。

しかしながら、これら熱硬化性樹脂はもともと脆く、テントポールのように大きく曲げて使用する場合、折れやすいという欠点があった。また、被覆時のたわみ量が大きくなるように剛性を低くすると、居住性、耐風圧の点で、問題が生じる。特に、数本のポールを接続して使用する場合には

ジョイント部に応力集中が起こり、破壊の大半はジョイント部で生じる。しかしながら、連続引抜き製法ではその断面が一様なことから、ジョイント部だけを一体的に補強することは困難である。また、F/W製法の場合、複雑なジョイント形状や外径を変化させたりすることが困難であり、テープラッピングの不均一性に起因する寸法精度、性能のバラツキ等の問題が大きかった。

一方、ゴルフクラブシャフトの素材として使用されている繊維強化プラスチックの構成は、強化繊維としてはカーボン、ガラス、芳香族ポリアミド、ポロン等が用いられ、樹脂マトリクスとしてはエポキシ、ポリエステル等の熱硬化性樹脂が用いられている。いずれも金属製のシャフトに比べ軽量であることを主な特徴としており、

① ゴルファーのスウィング時のヘッドスピードが増加する

② 非力なゴルファーでも楽にスイングできるというメリットがある。

この種のシャフトの製法としては次の2種類に

大別される。

## (1) フィラメントワインディング(F/W)法

連続フィラメントに樹脂を含浸し、マンドレル上で軸方向に所定の角度をつけながら巻いてゆく。

## (2) シートワインディング法

あらかじめ樹脂を含浸したクロスをマンドレルに巻きつける。

(1)、(2)とも、マンドレル上に成形した後、熱収縮テープによりラッピングして硬化炉の中で焼成する。

しかしながら、このような製法では、材料成形時の寸法精度が充分ではなく、しかもラッピングしたテープの締付力に硬化時の圧力を依存していることから、製品の寸法精度に限界がある。また、ラッピングテープの跡が製品上に残るため、セントレス・グライダー等で表面をバフ仕上げするので表面の繊維が一部削られる欠点がある。また、複雑な形状や外径を非連続的に変化させたりすることも困難であり、設計自由度の制約が大き

い。さらに、エポキシ、ポリエステル等の熱硬化性樹脂はもともと脆く、インパクト時に折れる危険性が高いという問題点がある。

さらに、球技用のラケットフレーム用の繊維強化プラスチックの構成としては次の2種類のものが知られている。

(1) 連続繊維／樹脂マトリクス系

(2) 短繊維又はチョップドファイバー／樹脂マトリクス系

これらのうち(1)に示すものは、樹脂マトリクスとしてエポキシ、ポリエステルあるいはフェノール系の熱硬化性樹脂が用いられ、それが連続フィラメントに含浸され加熱及び加圧によって樹脂が硬化させられて所要の形状にモールドされる。

また、(2)に示すものは、強化部材が樹脂マトリクス中にランダムに分散された短い不連続長の繊維強化部材からなるタイプであり、この樹脂は熱可塑性あるいは熱硬化性のいずれであってもよい。熱硬化性材料としては(1)に示したものが用

克斯樹脂であることと、強化繊維の長さも著しく短いため、この構成による機械的強度の向上は望めない。そのためガットを張った状態で車のトランクルームに収納されたとき、その内部温度が80℃を超えると変形したり、使用中に折損したりする可能性は大である。

こうした欠点を補うためには、必然的にラケットフレームを厚肉としなければならないが、重量的には重くなるので、あまり実用的ではない。

又、近年レジャーとしてのスポーツが盛んになるにつれ、スポーツ障害に対する配慮が必要となってきた。例えば、あるアンケートでは硬式テニスプレーヤーの約1/3が「肘が痛くなったことがある」と答えている。通常テニスエルボーといわれ、プレーをしている間に特に誘因なくラケットを持つ側の肘が痛くなってしまふのである。振動吸収性の劣るラケットは、一般的に打撃時にその振動が肘に伝わって上腕骨上顆を痛めるのであると思われる。現在ラケットフレーム素材として主流となっている上記(1)にあげた連続

いられ、熱可塑性材料としては、例えばナイロン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、アセタールおよびその他の工業用サーモプラスチックと呼ばれるものがあげられる。成形法としては主に射出成形法によって作られる。

一方、ラケットに要求される特性として、通例、強靱性、剛性、及び反発力があげられる。強靱性については、(1)はマトリクス樹脂の靱性が劣るため、高価な炭素繊維等の強化繊維を通常80~70重量%用いることにより必要な靱性を得るのが常である。必要な強度、形状が得やすいため、現在のテニスラケット用フレームのうち強化プラスチックを用いたものについては、ほぼ100%この製法が採用されている。

(2)については、通常成形加工性、特にインジェクション時の流動特性を考慮してマトリクス樹脂の分子量は低く押えられている。又、繊維含量も30重量%程度であり、しかも繊維長はベレット化し射出成形された後1mm以下(0.2~0.3mm)となっていることが多い。分子量の高くないマトリ

フィラメント／樹脂マトリクス系では、通常用いられているエポキシ樹脂やポリエステル樹脂は衝撃吸収性が劣ることや樹脂の靱性が劣ることと、曲げ弾性率を高めるためカーボンファイバーのような剛性の高い繊維の含量を80~70重量%と高くせざるを得ないため振動特性が劣るものと考えられる。

なお、ナイロン系樹脂を用いた工業材料に関する文献として、例えば「ナイロン R I M デベロップメント フォア オートモーティブ ボディ、パネルス」(S A E テクニカル ペーパー シリーズ 850157; 1985年)、「ナイロン6 R I M」(1985 アメリカン ケミカル ソサイアティ)等があり、これらの他にも末端アミンポリエーテル R I M に関する(S A E テクニカル ペーパー シリーズ 850155; 1985年)の記事や、アメリカにおける R I M の将来に関する「アメリカン ケミカル ソサイアティ」(1985年)の記事、R I M モノマーキャスティングに関する「プラスチック テクノロジー; 1985年 5月号」の

記事等があるが、いずれの文獻にも長繊維補強品に関する記載はない。

(発明の目的)

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、軽量性、強度、曲げ弾性率等にすぐれ、かつ、形状および材料の設計自由度が従来のものと比べて大きい構造材料を提供することを目的としている。

(発明の開示)

本発明にかかる構造材料(第1の発明)は、連続繊維及び/又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂を素材として形成されていることを特徴としている。また、本発明にかかる構造材料の製造方法(第2の発明)は、連続繊維及び/又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料を製造する方法であって、連続繊維及び/又は長繊維の強化材を予め所定の形状となるように配置し、型入れした後、重合触媒と開始剤を含む溶融した $\omega$ -ラクタム類を型内に注入し、これを加熱によりポリアミド樹脂とするモノマー

キャストリング法を用いて構造材料を形成することとを特徴としている。

本発明において用いるモノマーである $\omega$ -ラクタムは、 $\alpha$ -ピロリドン、 $\alpha$ -ピペリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -エナントラクタム、 $\omega$ -カプリラクタム、 $\omega$ -ベラルゴノラクタム、 $\omega$ -デカノラクタム、 $\omega$ -ウンデカノラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムあるいはこれらの $c$ -アルキル置換 $\omega$ -ラクタム、並びにこれらの二種以上の $\omega$ -ラクタムの混合物等が挙げられる。しかし工業的に有利なラクタムは $\epsilon$ -カプロラクタムと $\omega$ -ラウロラクタムである。又、 $\omega$ -ラクタム類は必要に応じて改質成分(ソフト成分)を含むことができる。

ソフト成分は分子中に使用する開始剤と反応する官能基を有し、しかも $T_g$ の低い化合物で通常官能基を有するポリエーテルや液状ポリブタジエンなどが使用されている。

本発明で使用される市販の原料としては、宇部興産株式会社のナイロンRIM原料例えばUX-21等が

ある。これはアルカリ触媒とカプロラクタムからなるA成分と、ソフト成分を含むプレポリマーとカプロラクタムからなるB成分とから構成されている。

又、本発明において使用されるアニオン重合触媒としては、水素化ナトリウムNaHが好ましいが、その他のナトリウム、カリウム、水素化リチウム等の公知の $\omega$ -ラクタムの重合触媒を使用することができる。その添加量は $\omega$ -ラクタムに対して0.1~5.0モル%の範囲が好ましい。

又、重合開始剤としては、N-アセチル $\epsilon$ -カプロラクタムが用いられるが、その他のトリアルリイソシアヌレート、N-置換エチレンイミン誘導体、1,1'-カルボニルビスアジリジン、オキサゾリン誘導体、2-(N-フェニルベンズイミドイル)アセトアニリド、2-N-モルホリノシクロヘキセン-1,3-ジカルボキサニリド等や既に公知のイソシアナート、カルボジイミド等の化合物をも用いることが出来る。これら重合開始剤の添加量としては、 $\omega$ -ラクタムの量に対し

て0.05~1.0モル%の範囲内にいることが望ましい。又、その添加する方法としては、

- (A) アニオン重合触媒を含む $\omega$ -ラクタム液に直接添加混合する方法
- (B) アニオン重合触媒を含む $\omega$ -ラクタム液と、重合開始剤を含む $\omega$ -ラクタム液を混合する方法
- (C) 予め固体状または液状の $\omega$ -ラクタムにアニオン重合触媒と共に同時に添加しておく方法

等があるが、その何れの方法を用いても差し支えない。

又、重合温度は一般的には120乃至は200℃が好ましいが、特別な目的のためには120℃以下又は200℃以上で重合を行うことも可能である。強化材料である連続繊維は、その用途に応じて炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、スチールワイヤ、アモルファス金属繊維及び/又はそれらの混合物が、クロス、スリーブ、ロービングの状態 で用いられ

る。

連続繊維及び／又は長繊維は、例えばパイプ状構造材料を製造する場合は中芯のまわりに必要量巻きつけたり、スリーブとして中芯のまわりを被覆したりして、モールド内に設置される。ブロック状の製品を得る場合は型内に予め配置しておけばよい。

本発明ではモノマーキャスト法を用いているため、成形加工性を考慮した分子量の制約もなく、高分子量のポリアミド樹脂が得られるので、強度、弾性率、熱変形温度も高い。そのため構造材料の厚さもうすく出来、軽量化が図れる。

なお、長繊維で熱可塑性樹脂を補強した材料としていわゆるスタンパブルシートがあり、ナイロン系のもので例え、ナイロン樹脂と連続ガラス繊維マットからなるシートが考えられるが、この種のスタンパブルシートを用いて所望の形状の成形品を得る場合は、次のような問題点がある。すなわち、スタンパブルシートを成形材料として用いる場合は、型外で加熱溶融させた原反を取り

扱う必要があるが、この時の温度は200～350℃の高温であり、かつ溶融状態の原反は軟らかくきわめて取り扱いにくい。又、遠赤外線を用いる加熱装置等が必要であるので設備コストがかかる。さらに、成形時のプレス圧力が100～300 kg/cm<sup>2</sup>と高く、金型等の設備費用が高い。しかも、成形品の表面に補強用の繊維が浮き出したり、素材を加熱する際にまき込んだエアが成形時に逃げきれずに残ったりして表面の仕上りが悪い。又、隙間で複雑な形状のものは成形が困難である。

したがって、モノマーキャスト法による本発明の方がはるかに優れたものと云える。

又、本発明においては、もともと脆い熱硬化性樹脂に比し、著しく強靱なポリアミド樹脂を用いることになるので、強化繊維の量も少なく済み、特に連続繊維及び／又は長繊維を用いることで更に一層の強化と強化繊維の減少が図れ、経済性と軽量化が同時に可能となるのである。又、マトリクス樹脂に用いているポリアミド樹脂のすぐれた振動減衰特性も、強化繊維の量が少なくす

むことから、より顕著となり軽量で耐久性、外観性にすぐれたラケットフレーム、球技用シャフトその他の構造材料が得られるのである。

#### (実施例1)

第1図に示すように、SUS製のマンドレル1のまわりにカーボン繊維2を軸方向に25°の角度をなすように編んだものを重量%で35%となるような量で配置し、モールド内に設置した。この際、ジョイント部3において曲げ変形時に応力集中を起こす位置にRをもたせ、面接触となるようにするとともに、凹凸部分にテーパを施し、第2図に示す従来の直角断面のジョイントで破壊を生じやすかったA、B部の肉厚を厚くとれるようにした。このモールドを150℃で加熱し、次に真空ポンプを用いてモールド内を1mmHgまで減圧した。100gのε-カプロラクタムを1ℓのフラスコ中で窒素置換しながら130℃に加熱溶融し、0.21gのNaH(50%油性)を加え完全に反応溶解させた。同時に他方の1ℓのフラスコ中に100gのε-カプロラクタムを秤取し、同様に窒素置換

しながら130℃に加熱溶融した後0.13gのN-アセチル-ε-カプロラクタムを加え完全に溶解させた。前記モールド内に前記ラクタム混合液を同時に注入し、30分間150℃に保った。これを90℃のオイルの中で2時間アニールした後沸騰水中で3時間加熱した。

これにより、軽量性、曲げ弾性、曲げ強度のすぐれた構造材用パイプ4が得られた。

#### (実施例2)

第3図に示すように、ジョイント部3の凹部の外径を大きくしてジョイント部の強度アップを図ったこと以外は実施例1と同様に行なった。

これにより、実施例1の場合と同様に軽量性、曲げ弾性、曲げ強度にすぐれ、かつ、ジョイント部が補強された構造材用パイプ4が得られた。

#### (実施例3)

第4図に示すSUS製のマンドレル1のまわりにカーボン繊維2を軸方向に25°の角度をなすように編んだものを重量%で35%となるような量で配置し、モールド内に設置した。このモールドを

150℃で加熱し、次に真空ポンプを用いてモールド内を1mmHgまで減圧した。100gのε-カプロラクタムを1ℓのフラスコ中で窒素置換しながら130℃に加熱溶解し、0.21gのNaH(50%油性)を加え完全に反応溶解させた。同時に他方の1ℓのフラスコ中に100gのε-カプロラクタムを秤取し、同様に窒素置換しながら130℃に加熱溶解した後0.13gのN-アセチル-ε-カプロラクタムを加え完全に溶解させた。前記モールド内に前記ラクタム混合液を同時に注入し、すばやく蓋を閉めて30分間150℃に保った。

これによって中空パイプ状のゴルフクラブシャフト5が得られた。

次に第4図の先端部6にパーシモンヘッドを、グリップ部7にラバークリップをつけて製品とした。実際にゴルフボールを実射した時の耐久性は問題はなかった。

#### (実施例4)

第5図に示すように、シャフト5の一部(Pの部分)の肉厚を他の部分よりも小さくしてカーボ

る。

これらの図中、第9図は破壊強度に対する疲労応力値の割合を縦軸に、負荷サイクルを横軸にとりてあらわしたもので、Aはモノマーキャスト法で成形した本発明の構造材(炭素繊維)を、A'は強化材として連続ガラス繊維マットを用いたナイロン樹脂からなる複合材料(スタンパブルシート)をそれぞれあらわす。

なお、試験条件は、曲げ弾性率、曲げ強度が繊維角度±15°で、テスト速度2.5mm/minの3点曲げ試験による。スパン間隔は100mm、テストピース寸法は4(厚)×10(巾)×150(長)mmであった。また、疲労試験は、応力一定で周波数1Hzの3点曲げ疲労試験による。繊維は角度は±15°、テストピース寸法4(厚)×10(巾)×150(長)mm、スパン間隔80mmで耐久限を10<sup>6</sup>回とした。

破壊エネルギーは曲げ強度と同じ条件で行なった。耐熱性は室温での剛性率(E20)より100℃(E100)および150℃(E150)での剛性率の保持

率(繊維2を配置したこと以外は実施例3と同様に行なった。

Pの部分の位置を先端6側あるいはグリップ7側に変えることにより、キックポイントの位置が自由に設計できた。

#### (実施例5)

繊維角度が15°である以外は実施例1と同様なモノマーキャスト法により炭素繊維の量を変えて本発明の構造材料を製造した。

このようにして得られた構造材料について曲げ弾性率、曲げ強度、疲労特性、耐熱性、破壊エネルギーを調べた結果は、第6図、第7図、第8図、第9図、および第1表、第2表に示す通りであった。これらの図においてAは本発明品を、Bはエポキシプリプレグ材料を、Cは短繊維(炭素)強化材を用いたポリアミド樹脂系材料を、Dは市販のエポキシプリプレグ材料からなるテニスラケットフレームを、またEはポリアミド樹脂/短繊維(炭素)系のテニスラケットフレームをそれぞれあらわす。B以下はいずれも比較例であ

率(E100/E20、E150/E20)を求めた。上記各試験に用いた装置は株式会社インテスコ製のTYPE 2050であった。

さらに減衰性能は、繊維角度±15°の4(厚)×10(巾)×150(長)mmの材料を糸で吊るし、インパクトハンマで衝撃を与え加速度ピックアップで加速度(α)を測定してα/Fを周波数解析した。

減衰比(δ)の計算は、YHP株式会社製ダイナミックアナライザー3582Aを用いて行なった。すなわち、上記α/Fを周波数解析し、第10図から次式によってδを求めた。

$$\delta = (1/2) \times (\Delta \omega / \omega)$$

$$T_0 = T_N / 2$$

その結果は、ナイロン樹脂(UX-21を加熱重合させたもの)で強化繊維を含まないものが0.0558、表面処理を施さない炭素繊維を含むもの(繊維角度17°)が0.0107、ナイロン系表面処理剤で表面処理を施した炭素繊維を含むもの(繊維角度12°)が0.0135、表面処理を施さない炭素繊維を



含むもの（繊維角度 $18^\circ$ ）が0.0122、ナイロン樹脂（NY68）で炭素繊維を15%含むものが0.0230、同30%含むものが0.0159、エポキシ樹脂で炭素繊維を含むものが0.0088、市販のラケットフレーム（Max 200G PRO）から切り出した試片が0.0323であった。

これらのデータからわかる通り、本発明にかかる構造材料は、強度、耐熱性、疲労特性等種々の面ですぐれたものである。

#### （実施例6）

合成樹脂チューブであるナイロンチューブの代わりに、炭素繊維の編組したものを重量で45%芳香族ポリアミド樹脂（商品名KEVLAR49）のクロス重量%で10%となるような量で巻きつけてミッドサイズテニスラケットフレームのモールド内に設置した。このモールドを $150^\circ\text{C}$ で加熱し、次に真空ポンプを用いてモールド内を $1\text{mmHg}$ まで減圧した。300gのε-カプロラクタムを1ℓのフラスコ中で窒素置換しながら $130^\circ\text{C}$ に加熱溶解し、0.64gのNaH（50%油性）を加えて完全に

反応溶解させた。同時に他方の1ℓのフラスコ中に300gのε-カプロラクタムを秤取し、同様に窒素置換しながら $130^\circ\text{C}$ に加熱溶解した後0.4gのN-アセチル-ε-カプロラクタムを加え完全に溶解させた。前記モールド内に前記ラクタム混合液を同時に注入し、すばやく蓋を開けて30分間 $150^\circ\text{C}$ に保った。次にその芯部18にウレタン発泡体を充填し、シャフト部10bにグリップをつけて第4図に示すような製品とした。このテニスラケットフレーム10はヘッド部10aとグリップ部10bとをそなえ、製品重量は325gであった。このフレーム10にガットを張ってプレーした時の耐久性に問題はなかった。

第18図にこのラケットにガットを張ったものの振動減衰特性を示す。第18図は本発明によるものであり、第13図に示す断面を有し、上記の如く、芯部18に充填したコアは発泡ウレタン、15はナイロンチューブ、14は表面の樹脂層（ナイロン）であり、基材13の繊維としては、炭素繊維の含量45%と含量10重量%の芳香族ポリアミド樹脂（商

品名KEVLAR49）の連続フィラメントのスリーブを用いたものの振動減衰波形をあらわす。

また、第12図および第15図は比較例であって、発泡ウレタンをコア12とし、その外側の部分13が炭素繊維の連続フィラメント70重量%を含むエポキシ樹脂を加熱加圧によって硬化して所要の形状にモールドしたものであるラケットの振動減衰波形をあらわす。14は樹脂層（エポキシ樹脂）である。このラケットの重量は340gであった。

振動減衰波形は次のように求めた。すなわち、第14図に示す如く、ヒモに吊るしたテニスボール17を、同じくフレーム打球部（ヘッド部10a）を上にしてヒモに吊るしたガットを張ったラケット8の打球面に中心に図のように自然落下させて当たった時の振動の減衰を、グリップ部にアルミ板20を介在させて取り付けた加速度計19で受信し、それをブラウン管上で振動減衰波形として観察した。

このようにして得られた第15図、第18図の減衰波形から、第17図にもとづいて次式で減衰比 $\zeta$ を計算した。

$$\zeta = \frac{1}{\pi(n-1)} \cdot \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}$$

減衰比を計算したところ、第15図のものが0.0222であるのに対し、第18図のものは0.0582であった。これらのデータから分かる通り、本発明品は従来品に較べて振動減衰特性がきわめてすぐれたものである。

#### （実施例7）

東レAQナイロン（A-70）の0.5%メタノール溶液で表面処理した炭素繊維（強化材）に、UBEナイロンRIM（UX-21）のA成分（アルカリ触媒を含むカプロラクタム）、B成分（プレポリマーを含むカプロラクタム）を窒素置換しながら $80\sim 100^\circ\text{C}$ で加熱溶解し、A、B両成分を素早く混合し、10分間 $150^\circ\text{C}$ に保った。

このものを用いて上記実施例6と同様なラケットフレームを製造した。得られたラケットフレームは実施例6の製品と同等以上の成績を示した。

#### （実施例8）

強化繊維として炭素繊維が30重量%となるようにクロスを用いたこと以外は実施例7と同様に行なった。フレームのヘッド部肉厚は1.5mm(平均)であった。このラケットフレームの樹脂の固有粘度[η]は3.07であった。(溶剤:メークレゾール:ISO 307による)。

#### (実施例9)

炭素繊維が重量で70重量%であることと、フレームの打球面の面積がミッドサイズの170%増加しており、フレームのヘッド部肉厚が実施例8に比し最大で1mm厚さになっていること以外は実施例8と同様に行なった。

#### [発明の効果]

本発明にかかる構造材料は、マトリクス樹脂として脆い熱硬化性樹脂を使用せず、強度的にすぐれたポリアミド樹脂を使用し、しかもこれを連続繊維及び/又は長繊維強化材で強化するので、軽量性、強度、曲げ弾性率、振動減衰特性等にすぐれた構造材料を得ることができた。

この構造材料は、第2の発明にかかる製造方

法、すなわち予め繊維強化材を所定の形状となるように配置しておき、これにマトリクスとなる樹脂をモノマーキャスト法によって添加する方法で製造することができるので、成形が容易で種々の形状に成形することができる。

従来の繊維強化複合材料は、強化材を予め樹脂に混合しておき、これを成形するブリックス法によって製造されていたので、複雑な形成への成形が一般に困難であったが、これに較べて本発明品は上述の如く成形が容易で設計の自由度が大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第5図は本発明の実施例をあらわす断面図、第6図および第7図は弾性率と曲げ強度をあらわすグラフ、第8図と第9図は疲労曲線をあらわすグラフ、第10図は減衰比の計算方法の説明図、第11図はテニスラケットフレームの正面図、第12図は従来品の断面図、第13図は本発明品の断面図、第14図は減衰特性試験方法の説明図、第15図および第16図は比較例と実施例の減衰波形

をあらわすグラフ、第17図は減衰比の計算方法の説明図である。

1…マンドレル      10…ラケットフレーム  
10a…ヘッド部      10b…グリップ部

特許出願人      住友ゴム工業株式会社  
代理人      弁理士      菅原弘志

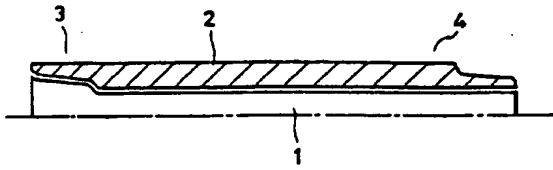
第1表 弾性率

	実施例	炭素繊維強化8-8ナイロン樹脂		炭素繊維強化エポキシ樹脂	
		シートサンプル比較例	ラケットフレーム比較例	シートサンプル比較例(A)	ラケットフレーム比較例(B)
繊維含有率 [wt%]	35	15	30	60	60
100℃での曲げ弾性率保持率 [%]	82	35	40	97	18
150℃での曲げ弾性率保持率 [%]	78	30	35	58	10

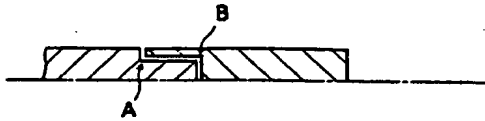
第2表 減衰特性

	炭素繊維強化エポキシ樹脂比較例	
	実施例	比較例
繊維含有率 [wt%]	35	60
炭素繊維強化エポキシ樹脂	650	700

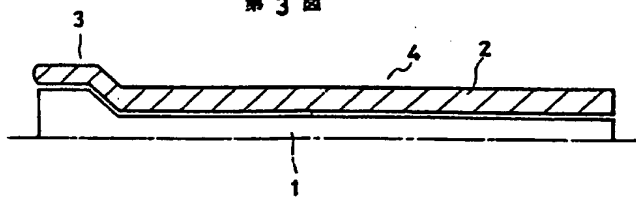
第 1 図



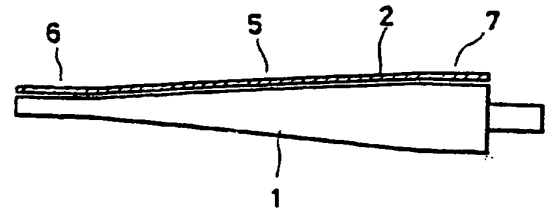
第 2 図



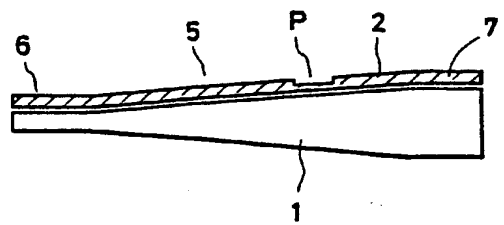
第 3 図



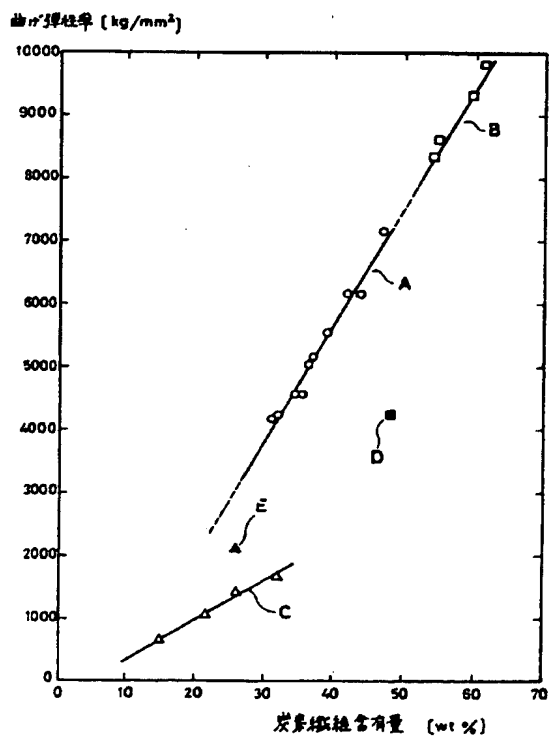
第 4 図



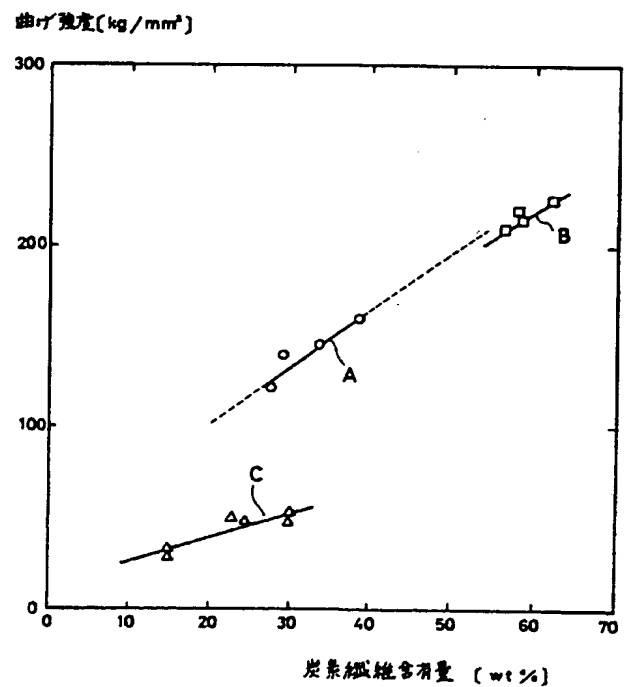
第 5 図



第 6 図

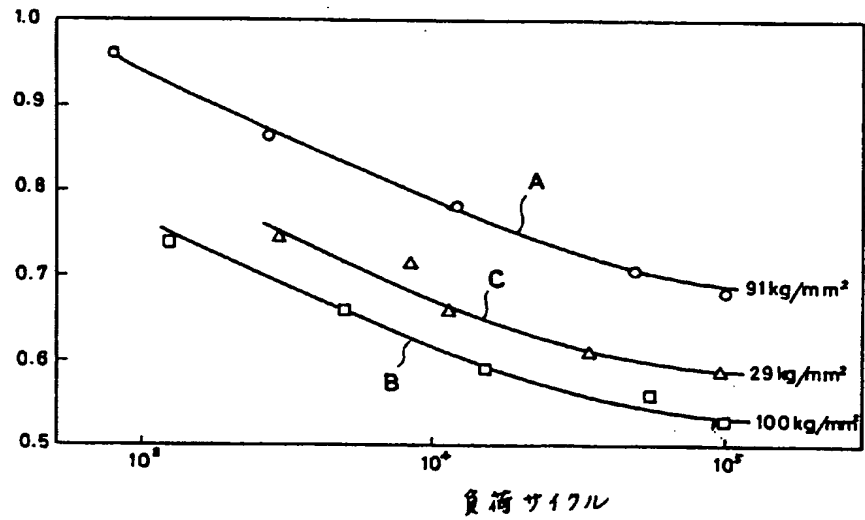


第 7 図



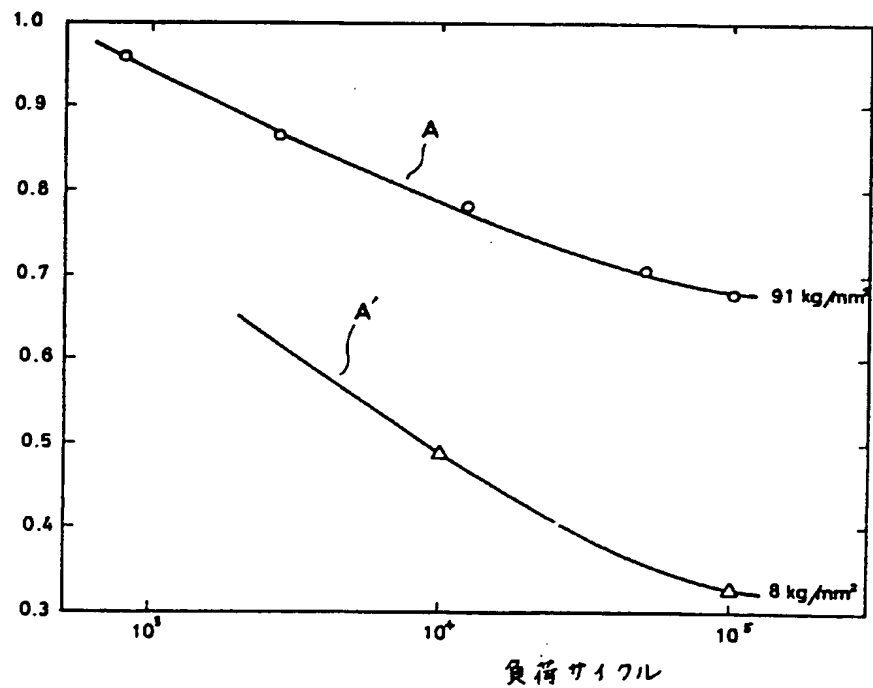
第 8 図

疲労応力比/破壊強度

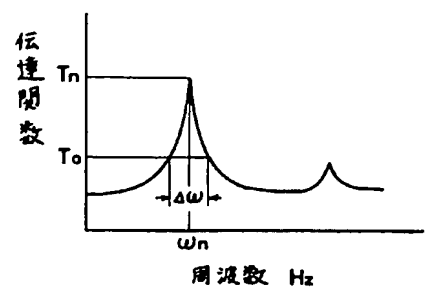


第 9 図

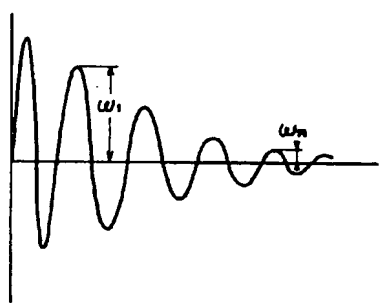
疲労応力比/破壊強度



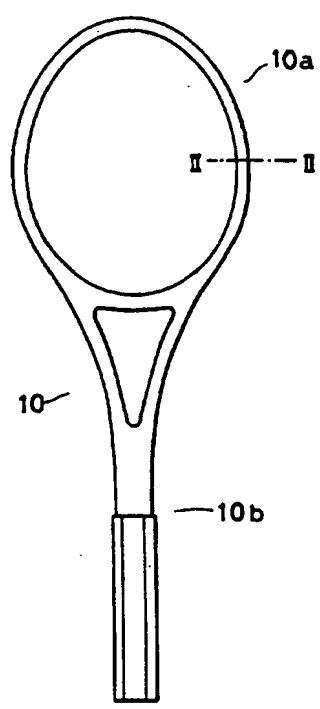
第10 図



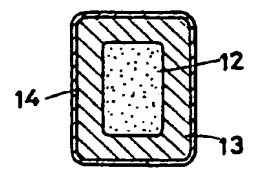
第17 図



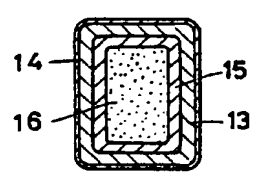
第11 図



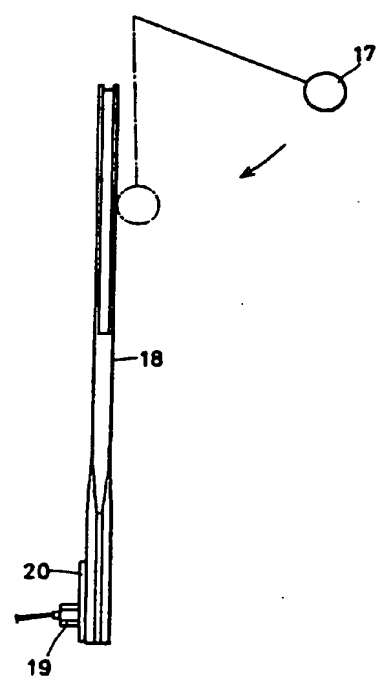
第12 図



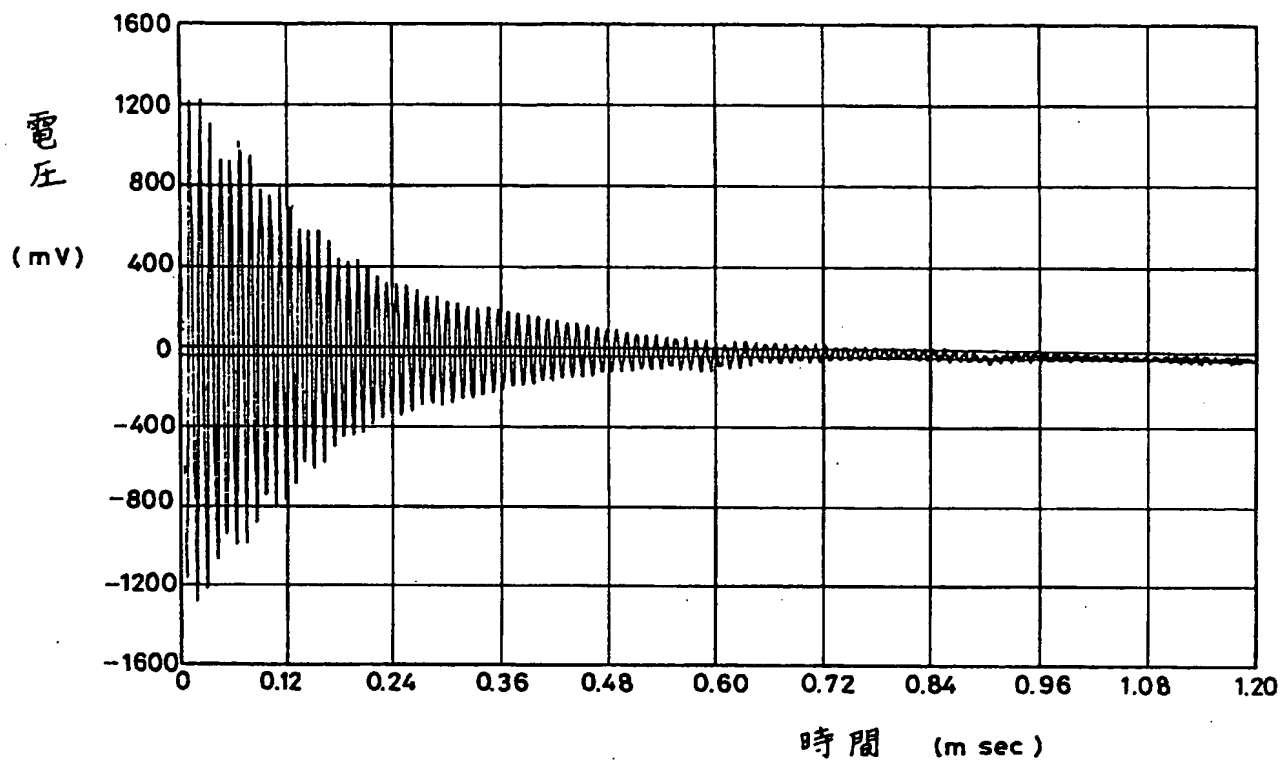
第13 図



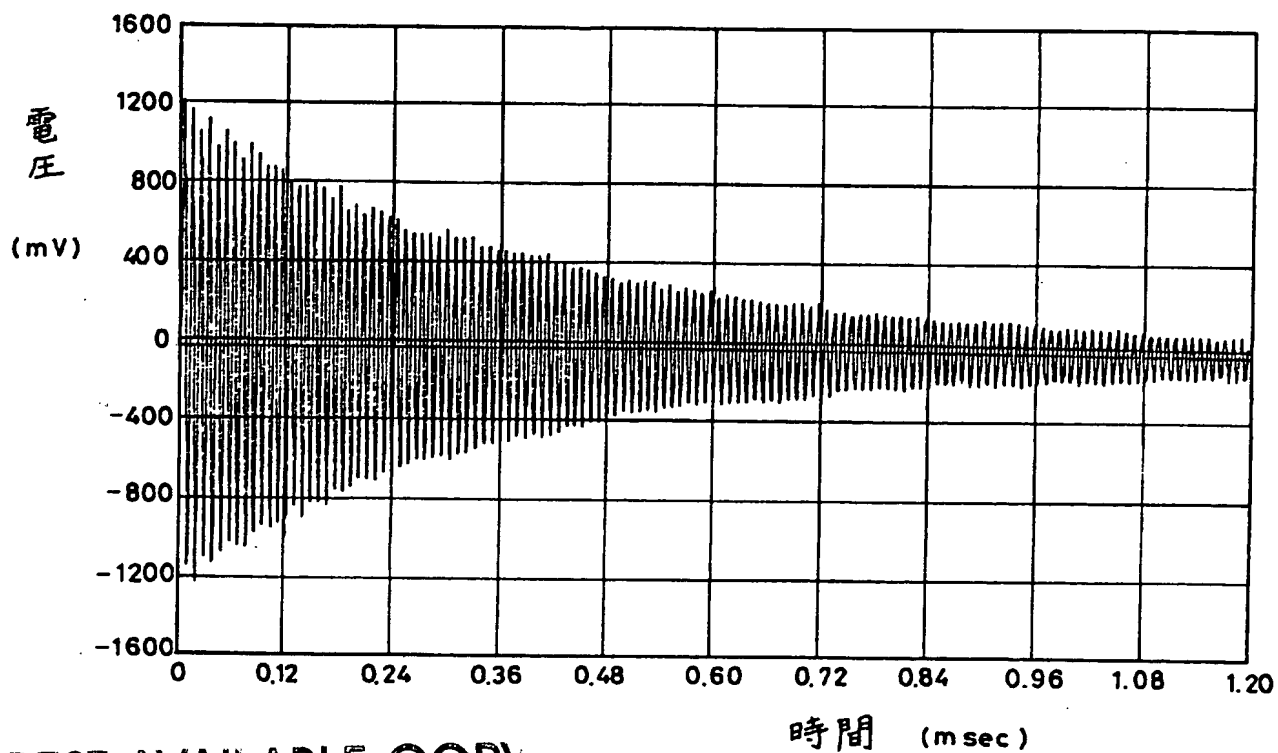
第14 図



第15 図



第16 図



BEST AVAILABLE COPY

## 第1頁の続き

	識別記号	庁内整理番号
⑤Int.Cl. <sup>4</sup>		
// A 63 B 49/10		2107-2C
B 29 C 67/14		6363-4F
C 08 J 5/06		6363-4F
B 29 K 77:00		
105:08		
B 29 L 31:52		4F

## 手続補正書(方式)

昭和61年8月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第124949号

2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

氏名(名称) 住友ゴム工業株式会社

代表取締役 桂田 謙 男

4. 代理人 〒530

住所(居所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号

南森町中央ビル内

氏名(名称) (8381)弁理士 菅 原 弘 志

電話 (06) 356-1438

5. 補正命令の日付 昭和61年7月7日

(発送日昭和61年7月15日)

6. 補正の対象

「図面」および「代理権を証明する書面」

7. 補正の内容

(1) 第15図および第16図を添付別紙のとおりに訂正する。

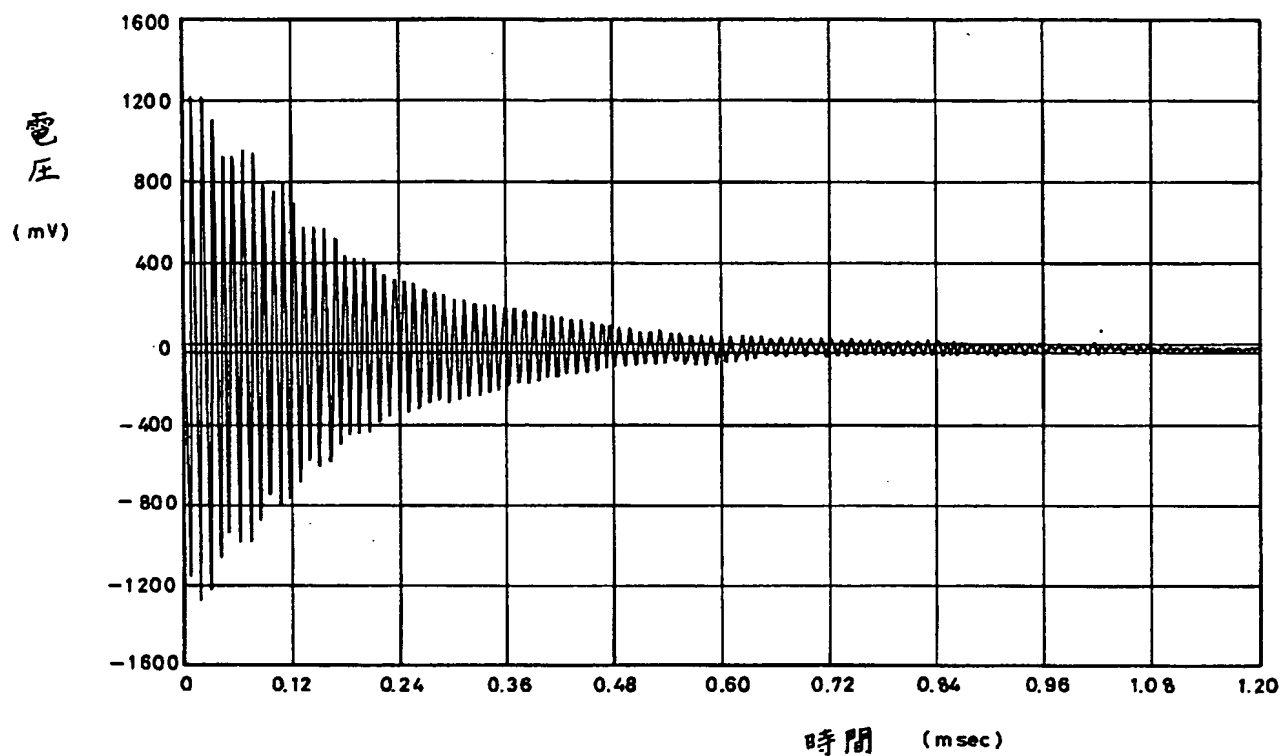
(2) 代理権を証明する書面を添付別紙のとおりに補充する。

8. 添付書類の目録

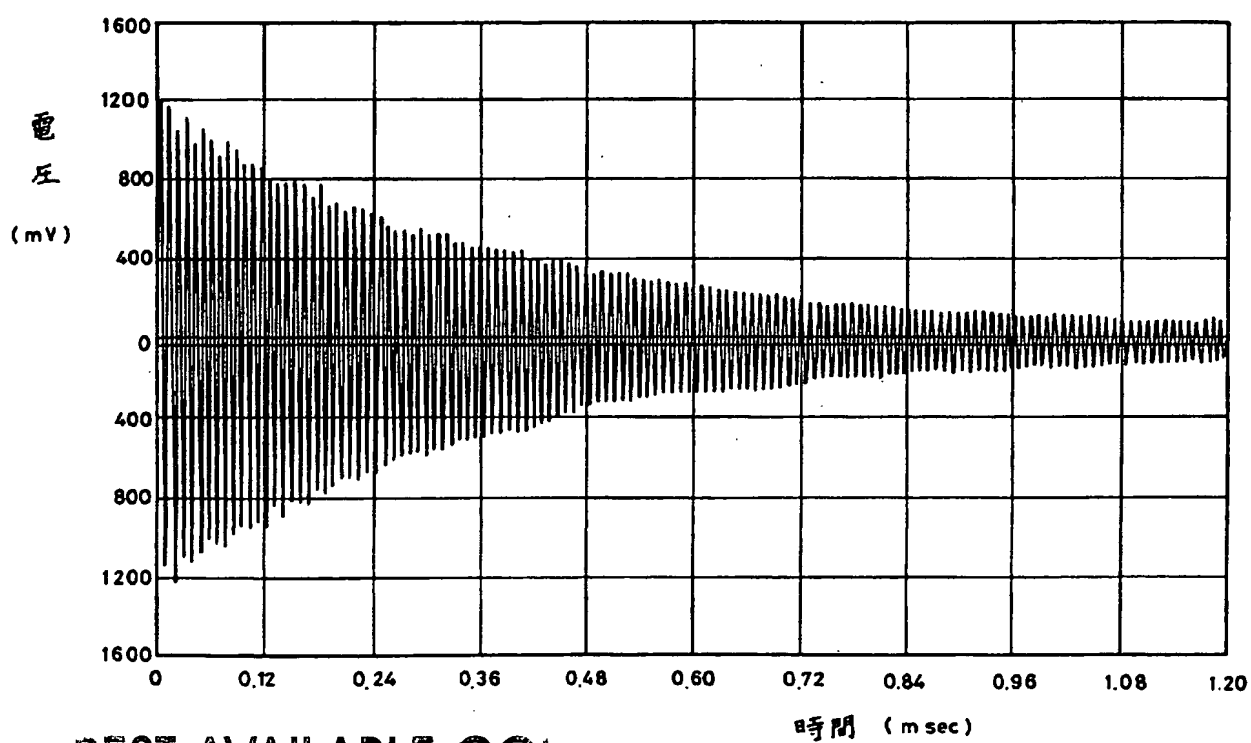
(1) 第15図	1通
(2) 第16図	1通
(3) 委任状	2通



第15図



第16図





手 形 補 正 証

昭和61年8月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第124949号

2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 兵庫県神戸市中央区岡井町1丁目1番1号

氏名(名称) 住友ゴム工業株式会社

代表取締役 桂田 敏 男

4. 代理人 〒530

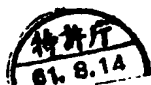
住所(居所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目8番2号  
南森町中央ビル内

氏名(名称) (8361)弁理士 菅 原 弘 志

電話 (06) 356-1439

5. 補正命令の日付 (白 発)

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄  
および「発明の詳細な説明」の欄

トフレームから切り出した試料を」と訂正する。

(6) 同第20頁第20行「～あらわす。」と「B以下は～」の間に、「上記各試料をより具体的に示せば、Aは宇部興産(株)社製UBEナイロンR1M(UX-21)を連続炭素繊維(東邦レーヨン(株)社製BC-7364-24)で強化したもの、Bは炭素繊維プリブレグ(化成ファイバーライト社製HYE 1648 A1E)、CはBASF社製ウルトラミッド(6, 6ナイロン)A3Wを炭素短繊維で補強したもの、DはダンロップテニスMAXPOWER-DXより切り出したもの、EはダンロップテニスMAX200 Gより切り出したものをそれぞれあらわす。」という文章を挿入する。

(7) 同第21頁の第1行と第2行の間に「第1表からわかるように、本発明品であるAはB、Cに較べて補強繊維の含有率が少ないにもかかわらず高温での曲げ弾性率の保持率が大きく、比較例に較べて耐熱性にすぐれていることがわかる。なお、Bのうち(1)は航空宇宙用耐熱レジンを使用した特殊な材料であるが、Aはこれよりも耐熱性

## 8. 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」を添付別紙のように訂正する。

(2) 明細書の第10頁第3行乃至第7行の「吸収性が劣ることや～考えられる。」を「吸収性が劣るためと考えられる。」と訂正する。

(3) 同第10頁第8行の「なお、ナイロン系樹脂を」を「なお、本発明において用いられている材料と類似のナイロン系樹脂を」と訂正する。

(4) 同第12頁第17行乃至第18行の「ポリブタジエン」を「ポリブタジエン」と訂正する。

(5) 同第20頁第14行乃至第19行の「Bはエポキシプリブレグ材料を、～テニスラケットフレームを」を「Bはエポキシマトリクスを炭素長繊維で補強した材料からなる試料を、Cは短繊維(炭素繊維)強化材を用いたポリアミド樹脂系材料からなる試料を、Dは市販のエポキシマトリクスを炭素長繊維で補強した材料からなるテニスラケットフレームから切り出した試料を、またEはポリアミド樹脂/短繊維(炭素繊維)系のテニスラケッ

にすぐれている。

また、第2表は破壊エネルギーの大きさを示すもので、これが大きい程破壊しにくいことを意味する。同表ではAの破壊エネルギーがBよりも若干低くなっているが、補強繊維の含有量はAがBの約半分であることを考慮すると、同量の繊維を含む場合は、破壊強度はAがBよりもすぐれていると考えられる。」という文章を挿入する。

(8) 同第21頁第2行乃至第4行の「これらの図中、第9図は～あらわしたもので、」を「さらに、第6図、第7図は炭素繊維含有量と曲げ弾性率の関係および炭素繊維含有量と曲げ強度との関係をあらわすもので、曲げ弾性率、曲げ強度のいずれにおいてもAがCよりすぐれていること、炭素繊維含有量を考慮すればAはBと同等以上であることがわかる。また、Aでは炭素繊維量を調節することによって、要求特性に応じた曲げ弾性率と曲げ強度を得ることができるとわかる。なお、Bは実際の製造上炭素繊維量を少なくすることが難しいので、Aに較べて設計の自由度が小さ

い。

第8図は疲労特性をあらわすもので、A、B、Cの各材料によって破壊強度が異なるので、疲労試験結果を各破壊強度に対する疲労応力の割合であらわした。同図からわかる通り、AがB、Cに較べて特にすぐれていることがわかる。なお、図中の $91\text{kg/mm}^2$ 、 $29\text{kg/mm}^2$ 、 $100\text{kg/mm}^2$ 等の数値は、耐久限が $10^5$ 回となるとき疲労応力値をあらわす。第9図は第8図と同様に破壊強度に対する疲労応力値の割合をあらわすもので、と訂正する。

(9) 同第21頁第8行の「～それぞれあらわす。」の後に、「同図からわかる通り、AはA'よりも疲労特性がすぐれていると云える。なお、図中の $91\text{kg/mm}^2$ 、 $8\text{kg/mm}^2$ の数値は、第8図の場合と同様に、耐久限が $10^5$ 回となるとき疲労応力値をあらわす。」という文章を挿入する。

(10) 同第21頁第14行の「繊維は角度は」を「繊維角度は」と訂正する。

(11) 同第22頁第14行の「 $T_0 = T_n / 2$ 」を

と訂正する。

(21) 同第26頁第1行の

$$\left[ \zeta = \frac{1}{\pi(n-1)} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_1}{\omega_2} \right] \text{を}$$

$$\left[ \zeta = \frac{1}{2\pi(n-1)} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_1}{\omega_n} \right]$$

と訂正する。

(22) 同第26頁第2行の「第15図」を「第16図」と訂正する。

(23) 同第26頁第3行の「第16図」を「第15図」と訂正する。

(24) 同第28頁第20行の「比較例と実施例」を「実施例と比較例」と訂正する。

(25) 同第30頁の第1表と第2表を添付別紙のように訂正する。

## 9. 添付書類の目録

(1) 別紙【特許請求の範囲(訂正)】

(2) 別紙【第1表、第2表】

「 $T_0 = T_n / \sqrt{2}$ 」と訂正する。

(12) 同第22頁第17行の「炭素繊維」を「連続炭素繊維」と訂正する。

(13) 同第22頁第19行の「炭素繊維」を「連続炭素繊維」と訂正する。

(14) 同第22頁第20行の「炭素繊維」を「連続炭素繊維」と訂正する。

(15) 同第23頁第2行の「炭素繊維」を「短繊維の炭素繊維」と訂正する。

(16) 同第23頁第3行乃至第4行の「炭素繊維」を「長繊維の炭素繊維」と訂正する。

(17) 同第23頁第4行の「市販のラケットフレーム」を「ナイロンマトリクスを短繊維の炭素繊維で補強した市販のラケットフレーム」と訂正する。

(18) 同第24頁第14行の「第16図」を「第15図」と訂正する。

(19) 同第24頁第15行の「第16図」を「第15図」と訂正する。

(20) 同第25頁第3行の「第15図」を「第16図」

## (別紙)

### 2. 特許請求の範囲(訂正)

(1) 連続繊維及び／又は長繊維強化材で強化されたポリアミド樹脂からなる構造材料。

(2) 繊維強化材がアルコール可溶性、水溶性又はアルコールおよび水の両方に対し可溶性のナイロン表面処理剤で表面処理された特許請求の範囲第1項記載の構造材料。

(3) ポリアミド樹脂の固有粘度 $[\eta]$ が1.8以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の構造材料。

(4) ポリアミド樹脂が重量比で10～80%の連続繊維強化材及び／又は長繊維強化材を含有している特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の構造材料。

(5) 構造材料が棒材である特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の構造材料。

(6) 構造材料がテニスラケットである特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の構



い。

第8図は疲労特性をあらわすもので、A、B、Cの各材料によって破壊強度が異なるので、疲労試験結果を各破壊強度に対する疲労応力の割合であらわした。同図からわかる通り、AがB、Cに比べて特にすぐれていることがわかる。なお、図中の $45.5\text{kg}/\text{mm}^2$ 、 $14.5\text{kg}/\text{mm}^2$ 、 $50\text{kg}/\text{mm}^2$ 等の数値は、耐久限が $10^5$ 回となるときに疲労応力値をあらわす。第9図は第8図と同様に破壊強度に対する疲労応力値の割合をあらわすもので、と訂正する。

(5) 同第23頁第2行の「15%」を「15重量%」と訂正する。

(6) 同第23頁第3行の「30%」を「30重量%」と訂正する。

(7) 同第24頁第8行の「第4」を「第11」と訂正する。

(8) 同第25頁第13行の「ラケット8」を「ラケット18」と訂正する。

(9) 同第26頁第8行乃至第14行の「東レAQナ

イロン〜10分間150℃に保った」を「UBEナイロンRIM(UX-21)のA成分(アルカリ触媒を含むカプロラクタム)、B成分(プレポリマーを含むカプロラクタム)を窒素置換しながら90〜100℃で加熱溶融し、A、B両成分を素早く混合し、東レAQナイロン(A-70)の0.5%メタノール溶液で表面処理した炭素繊維(強化材)にそそぎ、10分間150℃に保った。」と訂正する。

(10) 第1表および第2表を添付別紙のように訂正する。

(11) 図面中、第6図、第7図、第8図、第9図および第17図を添付別紙のように訂正する。

#### 9. 添付書類の日録

(1) 第1表、第2表 1 通

(2) 図面

(第6図、第7図、第8図、第9図

および第17図) 1 通

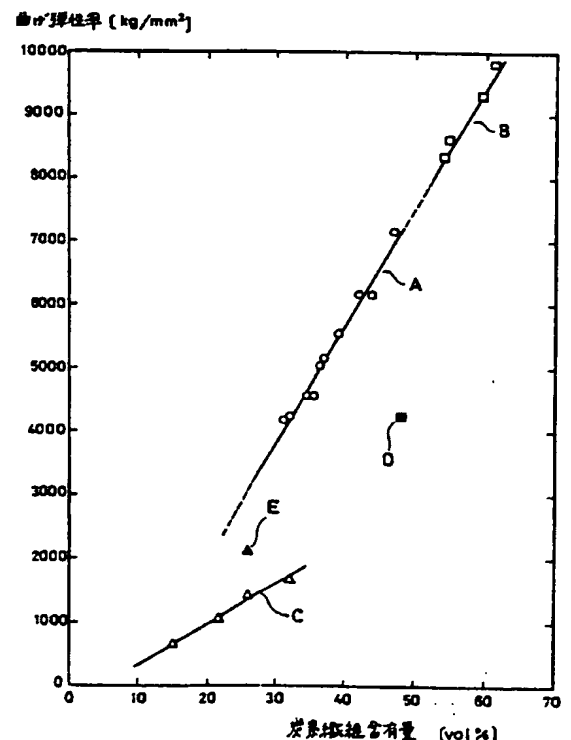
第1表 耐熱性

	炭素繊維強化ポリアミド樹脂	短繊維強化8-8ナイロン樹脂		炭素繊維強化エポキシ樹脂	
		実 施 例 (A)	シートサンプル比較例 (C)	シートサンプル比較例 (B)	ラケットフレーム比較例 (D)
繊維含有率 [vol%]		35	15 30	(1) 60	60
100℃での曲げ弾性率保持率 [%]		82	35 40	97	18
150℃での曲げ弾性率保持率 [%]		78	30 35	58	10

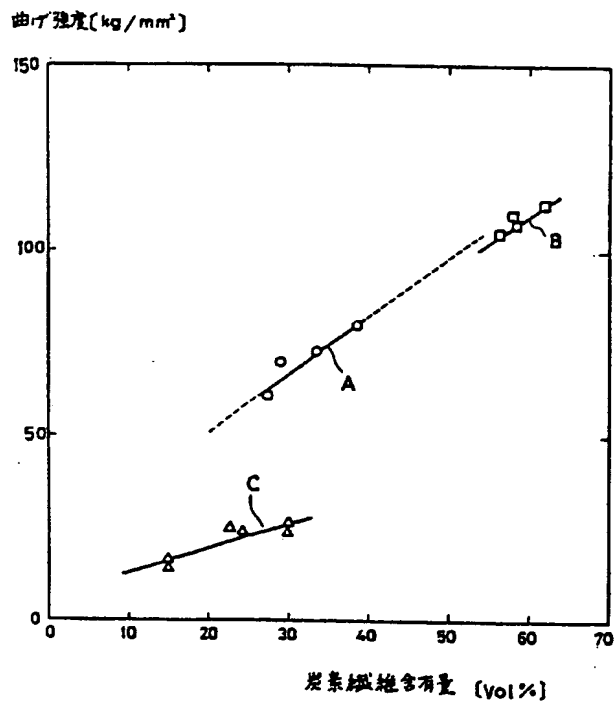
第2表 炭素繊維強化エポキシ樹脂

	炭素繊維強化エポキシ樹脂	
	ポリアミド樹脂実施例 (A)	炭素繊維強化エポキシ樹脂比較例 (B)
繊維含有率 [vol%]	35	60
炭素繊維強化エポキシ樹脂	650	700

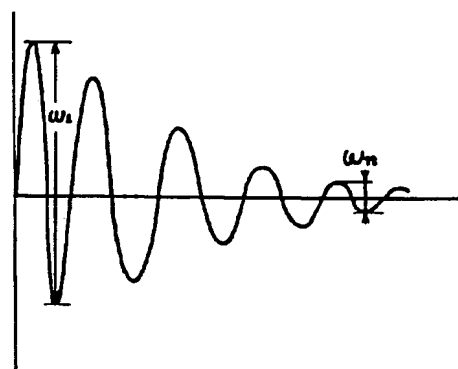
第6図



第7図

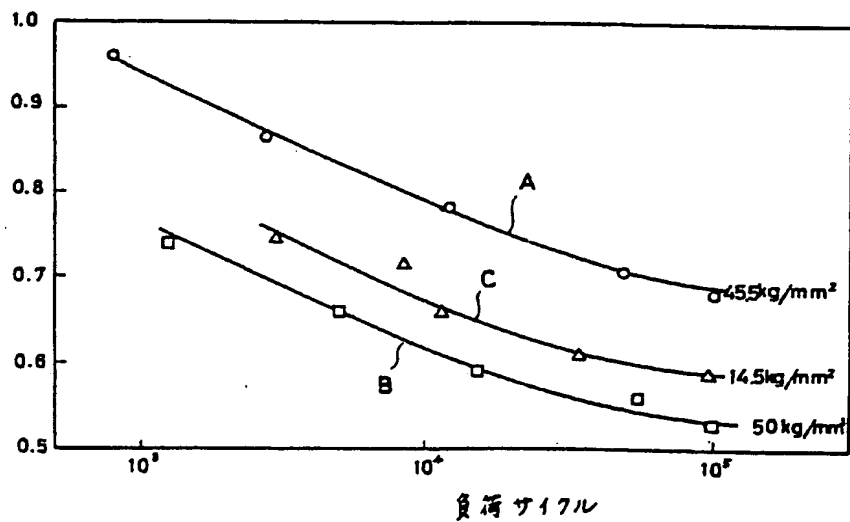


第17図

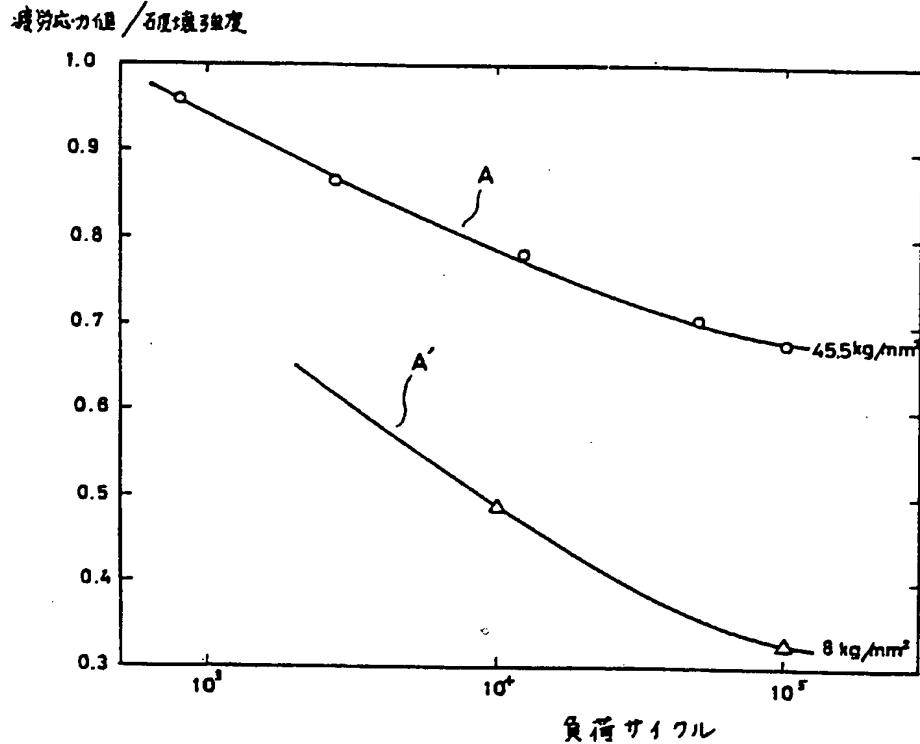


第8図

疲労応力値/破壊強度



第 9 図



手続補正書

昭和62年 6月 8日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第124949号

2. 発明の名称

構造材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所(居所) 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号  
氏名(名称) 住友ゴム工業株式会社  
代表取締役 桂田 頌 男

4. 代理人 〒530

住所(居所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号  
南森町中央ビル内  
氏名(名称) (8361) 弁理士 菅 原 弘 志  
電話 (06) 358-1439

5. 補正命令の日付 昭和62年 4月28日

(発送日昭和62年 5月 8日)

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

「昭和61年 8月14日付提出の  
手続補正書の補正の対象の欄」

8. 補正の内容

別紙の通り

9. 添付書類の目録

(1) 手続補正書の差出書(補正後の)

1 通



手 続 補 正 書

昭和61年8月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第124949号

2. 発明の名称 構造材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(居所) 兵庫県神戸市中央区岡井町1丁目1番1号

氏名(名称) 住友ゴム工業株式会社

代表取締役 桂田 誠 男

4. 代理人 千530

住所(居所) 大阪府大阪市北区東天満2丁目6番2号

南森町中央ビル内

氏名(名称) (8361)弁理士 菅原 弘志

電話 (06)356-1439

5. 補正命令の日付 (自 発)

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄、

「発明の詳細な説明」の欄および

「図面の簡単な説明」の欄